

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06360785
MOLDING PRODUCT OF CROSSLINKED FLUORINE-CONTAINING
POLYMER AND ITS
PRODUCTION

PUB. NO.: 11-302394 [JP 11302394 A]
PUBLISHED: November 02, 1999 (19991102)
INVENTOR(s): SAKAI NAOKO
FUNAKI ATSUSHI
TAKAKURA TERUO
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD
APPL. NO.: 10-106694 [JP 98106694]
FILED: April 16, 1998 (19980416)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molding product having a high modulus, capable of being formed by a melt process, and not flowing even if the molding product is heated to a temperature not less than the melting point by molding a fluorine-containing polymer containing specific units in specified proportions, and irradiating the obtained molding product with ultraviolet rays.

SOLUTION: This molding product of a crosslinked fluorine-containing polymer is obtained by molding a fluorine-containing polymer comprising (A) 70-99.9 mol.% unit of the formula (CF₂-CFX) (X is fluorine or chlorine), (B) 0.1-20 mol.% unit of the formula (CF₂-CFORfY) (Rf is a divalent fluorine-substituted organic group; Y is a carboxylic acid or a carboxylic acid derivative), and (C) 0 or <10 mol.% unit of the formula (CF₂-CFZ) (Z is a monovalent fluorine-substituted organic group), and irradiating the obtained molding product with ultraviolet rays having 200-450 nm wave length at a temperature from 100°C to the melting temperature of the fluorine-containing polymer for 1-60 min. The fluorine-containing polymer before the crosslinking preferably has 0.01-100 melt flow rate.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302394

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	FI	
C 0 8 J 3/28	CEW	C 0 8 J 3/28	CEW
C 0 8 F 214/24		C 0 8 F 214/24	
214/26		214/26	
// (C 0 8 F 214/24			
216: 14)			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-106694

(22) 出願日 平成10年(1998)4月16日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 酒井 直子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 船木 篤

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 高倉 輝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 架橋含フッ素重合体の成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】弾性率が高く、融点以上の温度に加熱しても流動しない架橋含フッ素重合体の成形体及びその製造方法の提供。

【解決手段】 $CF_2 = CFO(CF_2)_nCOOCH_3$ / パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) / テトラフルオロエチレン系共重合体 (モル組成比 0.1 ~ 20 / 0 ~ 10 / 70 ~ 99.9) に紫外線を照射して架橋含フッ素重合体の成形体を製造する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1) - $(CF_2 - CFX)$ - [ただしXはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単位が70~99.9モル%、式(2) - $(CF_2 - CFOR^f Y)$ - [ただし R^f は2価のフッ素置換有機基、Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である]で表される単位が0.1~20モル%、及び式(3) - $(CF_2 - CFZ)$ - [ただしZは1価のフッ素置換有機基である]で表される単位[ただし、式(2)で表される単位を除く]が0又は10モル%以下の割合である含フッ素重合体を成形し、その成形体に紫外線を照射して得られる架橋含フッ素重合体の成形体。

【請求項2】100℃以上かつ含フッ素重合体の融点以下の温度で、1~60分間紫外線を照射して得られる請求項1記載の架橋含フッ素重合体の成形体。

【請求項3】波長が200~450nmの紫外線を照射して得られる請求項1又は2記載の架橋含フッ素重合体の成形体。

【請求項4】式(1) - $(CF_2 - CFX)$ - [ただしXはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単位が70~99.9モル%、式(2) - $(CF_2 - CFOR^f Y)$ - [ただし R^f は2価のフッ素置換有機基、Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である]で表される単位が0.1~20モル%、及び式(3) - $(CF_2 - CFZ)$ - [ただしZは1価のフッ素置換有機基である]で表される単位[ただし、式(2)で表される単位を除く]が0又は10モル%以下の割合である含フッ素重合体を成形し、その成形体に紫外線を照射することを特徴とする架橋含フッ素重合体の成形体の製造方法。

【請求項5】100℃以上かつ含フッ素重合体の融点以下の温度で、1~60分間紫外線を照射する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】波長が200~450nmの紫外線を照射する請求項4又は5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は架橋含フッ素重合体の成形体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂はその優れた耐熱性、耐薬品性、表面特性により、様々な分野で利用されているが、その欠点として弾性率の低いことが挙げられる。またポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)以外のフッ素樹脂は融点以上の温度に加熱すると流動して形が保てないことも欠点として挙げられる。PTFEは融点以上の温度に加熱しても流動しないが、逆に熔融成形できない欠点がある。そのため、弾性率が高く、熔融成形ができて、しかも融点以上の温度に加熱しても流動しないフッ素樹脂の開発が望まれていた。

【0003】フッ素樹脂を成形後、成形体を架橋するこ

とによりこれらの要求物性を満たすことが考えられ、いままでに様々な架橋方法が提案されている。例えば、特開昭61-155410ではフッ素樹脂にトリアリルシアヌレートなどの架橋剤を添加して電子線架橋を行っている。しかしこの方法で得られた樹脂は架橋剤の存在により耐薬品性、耐熱性が劣る。また特開昭63-68604やUSP4204927ではフッ素樹脂に光反応基を付加し光架橋を行っている。しかしこれらの方法でも得られた樹脂は耐薬品性、耐熱性に劣る。

【0004】これらの問題を解決すべく、特開平3-234753では、式(1) - $(CF_2 - CFX)$ - [ただしXはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単位が70~99.9モル%、式(2) - $(CF_2 - CFOR^f Y)$ - [ただし R^f は2価のフッ素置換有機基、Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である]で表される単位が0.1~20モル%、及び式(3) - $(CF_2 - CFZ)$ - [ただしZは1価のフッ素置換有機基である]で表される単位[ただし、式(2)で表される単位を除く]が0又は10モル%以下の割合である含フッ素重合体を成形し、それを200℃以上含フッ素重合体の融点以下の温度で熱処理する方法が開示されている。しかしこの熱処理架橋では処理時間が長い欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、弾性率が高く、熔融成形ができて、しかも融点以上の温度に加熱しても流動しない架橋含フッ素重合体の成形体及びその製造方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題を解決すべくなされたものであり、式(1) - $(CF_2 - CFX)$ - [ただしXはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単位が70~99.9モル%、式(2) - $(CF_2 - CFOR^f Y)$ - [ただし R^f は2価のフッ素置換有機基、Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である]で表される単位が0.1~20モル%、及び式(3) - $(CF_2 - CFZ)$ - [ただしZは1価のフッ素置換有機基である]で表される単位[ただし、式(2)で表される単位を除く]が0又は10モル%以下の割合である含フッ素重合体を成形し、その成形体に紫外線を照射して得られる架橋含フッ素重合体の成形体を提供する。また、上記の架橋含フッ素重合体の成形体の製造方法を提供する。

【0007】本発明において用いる含フッ素重合体は、式(1) - $(CF_2 - CFX)$ - [ただしXはフッ素原子又は塩素原子である]で表される単位が70~99.9モル%、式(2) - $(CF_2 - CFOR^f Y)$ - [ただし R^f は2価のフッ素置換有機基、Yはカルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である]で表される単位が0.1~20モル%、式(3) - $(CF_2 - CFZ)$ -

【ただしZは1価のフッ素置換有機基である】で表される単位【ただし、式(2)で表される単位を除く】が0又は10モル%以下である含フッ素重合体である。

【0008】この含フッ素重合体において、式(1)のXはフッ素原子であるものの方が耐熱性、耐薬品性などの面からより好ましい。含フッ素重合体中に式(1)で表される単位が1種含まれていてもよく、2種含まれていてもよい。

【0009】式(2)におけるR^fは2価のフッ素置換有機基であり、置換フッ素原子の数が1個以上であればよく、完全フッ素化された2価のフッ素置換有機基がより好ましい。また、R^fは炭素原子のみにより、又は炭素原子と酸素原子により鎖が形成された2価のフッ素置換有機基が好ましい。

【0010】その具体例としては、パーフルオロアルキレン基又はエーテル結合を含むパーフルオロアルキレン基が挙げられる。R^fの鎖を構成する炭素数は、1~15、特に1~10の範囲が好ましい。R^fは、直鎖の構造が好ましいが、分岐の構造であってもよい。分岐の構造である場合には、分岐部分の炭素数が1~3程度の短鎖であるものが好ましい。

【0011】R^fの具体例としては、例えば、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-(CF_2)_3-$ 、 $-(CF_2)_4-$ 、 $-(CF_2)_5-$ 、 $-(CF_2)_6-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3-$ 、 $CF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_2-$ 、 $-(CF_2)_3-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2-$ などが挙げられる。式(2)で表される単位は、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

【0012】式(2)におけるYは、カルボン酸基又はカルボン酸誘導体基である。具体的には $-COOA$ (Aは水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のフルオロアルキル基、アルカリ金属、アンモニウム、又は置換アンモニウム)又は $-COB$ (Bはフッ素原子又は塩素原子)が例示される。Yとして好ましいものは、 $-COOCH_3$ である。本発明では、含フッ素重合体上記Yで表される基を有するため、後述の方法により架橋含フッ素重合体を製造できる。

【0013】本発明の方法における含フッ素重合体は式(1)で表される単位70~99.9モル%、式(2)で表される単位を0.1~20モル%の割合で含有する。式(2)で表される単位が少なすぎると後述の方法により処理しても架橋含フッ素重合体を得にくい。また、多すぎると含フッ素重合体の融点が低下し、高温での機械特性が劣る、などの欠点が生じる。

【0014】また、本発明の方法における含フッ素重合体は、上述の式(1)で表される単位及び式(2)で表される単位のみから構成されるものであってもよいし、式(3) $-(CF_2-CFZ)-$ 【ただしZは1価のフ

ッ素置換有機基である】で表される単位であってかつ式(2)で表される単位以外の単位(以下、単に「式(3)で表される単位」という)を含むものであってもよい。

【0015】式(3)で表される単位は、溶融成形性の向上、紫外線照射後の架橋含フッ素重合体の耐衝撃性、強靱性などの物性向上などに寄与する。ただし、式(3)で表される単位を過剰に含むと弾性率が低くなる。したがって、この物性付与のために式(3)で表される単位を存在させる場合は、好ましくは0.1~10モル%、特に好ましくは0.1~5モル%存在させる。この場合、式(3)で表される単位を、1種のみ存在させてもよく、2種以上存在させてもよい。

【0016】なお、含フッ素重合体が式(1)で表される単位と式(2)で表される単位とのみから構成されるものである場合には、含フッ素重合体は式(1)で表される単位を80~99.9モル%、式(2)で表される単位を0.1~20モル%の割合で含有するものが好ましい。

【0017】式(3)におけるZは、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基であることが耐熱性、耐薬品性などの面で好ましい。特に、含フッ素重合体及び架橋含フッ素重合体の物性の点から、Zは炭素数1~10のものが好ましい。

【0018】また、この含フッ素重合体は、式(1') $CF_2=CFX$ [Xは前述と同じ]で表される単量体(以下、単量体(1')という)、式(2') $CF_2=CFOR^fY$ [R^f、Yは前述と同じ]で表される単量体(以下、単量体(2')という)及び必要により式(3') $CF_2=CFZ$ [Zは前述と同じ]で表される単量体であって単量体(2')以外の単量体(以下、単量体(3')という)を重合開始源の存在下に共重合することによって得られる。重合開始源としては、電離性放射線や、有機パーオキシド系重合開始剤、酸化還元系重合開始剤などの重合開始剤などが採用される。

【0019】ここで重合開始剤としてはラジカル重合開始剤が好ましく、例えばビス(フルオロアシル)パーオキシド類、ビス(クロロフルオロアシル)パーオキシド類、ジアルキルパーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、過硫酸塩類などが挙げられる。

【0020】重合媒体としては、溶液重合では、ヒドロクロロフルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類、 α -ブタノール、などが挙げられ、懸濁重合、乳化重合では水又は水と溶媒との混合媒体が用いられる。重合温度は0~100℃、重合圧力は0.5~30kg/cm²Gの範囲から選択できる。

【0021】重合反応は、例えば攪拌機付きオートクレーブに重合媒体と単量体(2')、及び必要により単量

10

20

30

40

50

体(3')、分子量調節剤をまず仕込み、必要量の単量体(1')を圧入し、重合開始剤を加えて重合を開始する。重合の進行とともに圧力が低下するので、圧力の低下を補うように単量体(1')を追加圧入し、目的量の重合体が生成するまで重合を続ける。重合終了後は未反応モノマーを放出後、重合体を洗浄、乾燥する。

【0022】得られた重合体は、重合体の融点以上の温度に加熱することにより溶融成形できる。なお、含フッ素重合体の融点は約300℃である。含フッ素重合体を成形し、続いて成形体に紫外線を照射することにより架橋剤の添加なしに重合体を架橋でき、弾性率が高く、融点以上でも流動しない架橋含フッ素重合体の成形体を得られる。成形における含フッ素重合体の溶融成形温度は、340~400℃の範囲が選定される。被覆基材に架橋前の粉末状の重合体を粉体塗装した後、塗装面に紫外線を照射する方法なども可能である。

【0023】本発明において、架橋前の含フッ素重合体はメルトフローレートが0.01~100のものが好ましい。メルトフローレートとは含フッ素重合体の融点以上の温度で測定される押出速度(g/分)である。メルトフローレートが極めて小さい、すなわち超高分子量のものは成形性が極めて低下し、成形材料として適さなくなり、また、メルトフローレートが極めて大きい、すなわち、低分子量のものは機械的強度が著しく低下し好ましくない。

【0024】含フッ素重合体の融点はセイコー電子製分析機(DSC)を用いて測定した。含フッ素重合体の融点は約300℃であり、紫外線照射によって融点はわずかに数℃上昇するだけである。

【0025】本発明は、上述の含フッ素重合体に紫外線を照射することが重要である。紫外線照射処理を行うことにより架橋含フッ素重合体を得られる。紫外線照射は所望の形状に成形した後に行う。

【0026】紫外線の波長は200~450nmであることが好ましいが、この範囲以外の波長を含んでもよい。短波長すぎると含フッ素重合体の低分子量化が激しくなる。より好ましくは300nm以上である。また、波長が長波長すぎると架橋反応は遅くなり、また含フッ素重合体の発熱が激しく、成形体の形状を保つことが困難である。

【0027】紫外線照射時における含フッ素重合体の温度は、室温から含フッ素重合体の融点までの範囲である。温度が低いと架橋反応が遅いため、100℃以上かつ含フッ素重合体の融点以下で行うことが好ましい。融点以上では成形体の形状維持が困難になる。紫外線照射に要する時間は成形体の形状(特に厚さ)や照射時の温度などに大きく左右されるが1~60分間が好ましく、例えば100μm厚のフィルムを200℃で処理する場合には、約5分間である。また、紫外線照射は窒素ガスなどの不活性ガス中で行ってもよいし、空気中で行って

もよい。作業性の面から空気中で行うことが好ましい。

【0028】

【実施例】含フッ素重合体のメルトフローレート、融点、組成を以下の方法により測定した。

【メルトフローレート】メルトインデクサーを用い、含フッ素重合体を内径9.5mmのシリンダに入れ、380℃で5分間保持した後、その温度で5kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8.0mmのオリフィスを通して押出し、このときの押出速度(g/分)をメルトフローレートとした。

【融点】セイコー電子製分析機(DSC)を用い、試料10mgをアルミニウムパンに入れ、室温より毎分10℃で昇温し、融解吸熱ピーク温度を融点とした。

【0029】【組成】含フッ素重合体の約30μm厚の成形フィルムの赤外吸収スペクトルを測定し以下のように求めた。(CF₂=CFO(CF₂))、COOCH₃に基づく重合単位)/(テトラフルオロエチレン(以下、TFEという)に基づく重合単位)は2370cm⁻¹における吸収量の値に対する1800cm⁻¹における吸収量に1.28を掛けた値との比(重量比)をモル比に換算し、(パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)に基づく重合単位)/(TFEに基づく重合単位)については2370cm⁻¹における吸収量の値に対する985cm⁻¹における吸収量に0.95を掛けた値との比(重量比)をモル比に換算して求めた。

【0030】【例1(実施例)】1リットルの重合槽に水を470g、パーフルオロヘキサンを290g、メタノールを19g、CF₂=CFO(CF₂))、COOCH₃を10.5g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)を23g仕込み、槽内の温度を50℃とした後にTFEを仕込んで槽内の圧力を13kg/cm²Gとした。重合開始剤としてビス(パーフルオロブチル)パーオキシドの0.25%パーフルオロヘキサン溶液を添加して重合を開始させた。圧力が一定になるようにTFEを仕込んだ。重合開始剤溶液は、重合速度が重合中ほぼ一定になるように連続的に仕込み、合計6.5cc仕込んだ。重合開始5時間後、後仕込みのTFEの合計が120gになった時点で重合を終了した後、得られたスラリーを分離、乾燥し123gの白色の重合体を得た。

【0031】得られた重合体は、(CF₂=CFO(CF₂))、COOCH₃に基づく重合単位)/(パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)に基づく重合単位)/(TFEに基づく重合単位)=0.4/1.1/98.5(モル%)の割合の組成で、メルトフローレートは2.5g/分、融点は300℃であった。

【0032】この重合体を340℃に加熱した圧縮プレスで100μm厚のフィルムに成形した。フィルムの200℃における弾性率は0.5×10⁹dyn/cm²であった。次に、このフィルムに波長が230~450nmの紫外線を200℃の雰囲気下で5分間照射した。

照射後の200℃における弾性率は 1.1×10^9 dyn/cm²であり、紫外線照射後のメルトフローレートは0 g/分であった。なお、照射後のフィルムの融点は310℃以下であった。

【0033】[例2(比較例)] $CF_2=CFO(CF_2)_3COOCH_3$ を用いず、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)を35 g仕込んだ以外は例1と同様にして重合を行った。得られた重合体は、(パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)に基づく重合単位)/(TFEに基づく重合単位) = $1.3/98.7$ (モル%) *10

*の割合の組成で、メルトフローレートは2.1 g/分であり、100 μm厚のフィルムの200℃における弾性率は 0.7×10^9 dyn/cm²であり、融点は309℃であった。例1と同様に紫外線を照射したが、メルトフローレート、弾性率、融点に変化はなかった。

【0034】

【発明の効果】本発明の方法により、弾性率が高く、融点以上の温度に加熱しても流動しない架橋された含フッ素共重合体の成形体を簡便に得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

(C 08 F 214/26
216:14)